

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09107195 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 04 . 97**

(51) Int. Cl. **H05K 9/00**  
**B32B 7/02**  
**B32B 27/00**

(21) Application number: **08198051**

(22) Date of filing: **26 . 07 . 96**

(30) Priority: **07 . 06 . 90 JP 02147299**

(62) Division of application: **02225182**

(71) Applicant: **HIRAOKA & CO LTD**

(72) Inventor: **OBAYASHI TSUTOMU**  
**SUZUKI HIROSHI**

(54) **MANUFACTURE OF HIGH ELECTROMAGNETIC  
WAVE SHIELDING COMPOSITE SHEET**

is distributed with a high density practically over the whole volume.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To integrate a conductive fiber material with a resin matrix layer in the layer at a desired position without breaking the conductive fiber material, by depressurizing a deposited layer of conductive short fiber and a resin matrix film layer, and forming a conductive fiber-resin integrated layer.

**SOLUTION:** A resin matrix layer is formed by applying a resin film containing polymer material as a main component on to a sheetlike base substance 1. In at least one surface-side surface layer part of a resin matrix layer formed on this sheetlike base substance 1, a deposited laminar substance of a specified quantity of conductive short fiber is buried, and a conductive fiber-resin integrated layer 2 is formed by it. In the formation of the conductive fiber-resin integrated layer like this, conductive short fiber is distributed with a high density only in the surface layer part of at least one surface of the resin matrix layer, forming a deposited laminar substance. It does not matter if conductive short fiber is not distributed in the remaining part of the resin matrix layer partially, or



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-107195

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 9/00			H 0 5 K 9/00	W
B 3 2 B 7/02	1 0 4		B 3 2 B 7/02	1 0 4
27/00			27/00	Z

審査請求 有 請求項の数14 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平8-198051  
(62)分割の表示 特願平2-225182の分割  
(22)出願日 平成2年(1990)8月29日  
  
(31)優先権主張番号 特願平2-147299  
(32)優先日 平2(1990)6月7日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

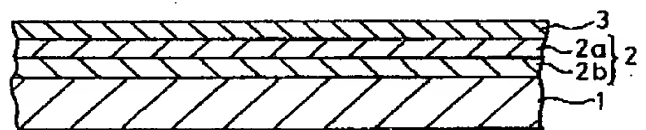
(71)出願人 000239862  
平岡織染株式会社  
東京都荒川区荒川3丁目20番1号  
(72)発明者 大林 勉  
東京都葛飾区金町1丁目6番1-1215号  
(72)発明者 鈴木 博  
埼玉県三郷市早稻田8丁目9-3-403  
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】高電磁波シールド性複合シートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 導電性繊維を損傷することなく高電磁波シールド性複合シートを製造する方法の提供。

【解決手段】 繊維布帛含有シート状基体、熱可塑性樹脂マトリックスフィルム層、このフィルム層に一体化された導電性短繊維層が積層合体されている高電磁波シールド性複合シートの製造に際し、フィルム層と、導電性短繊維の撒布堆積層とを加圧処理し、導電性短繊維をフィルムの少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、熱可塑性重合体材料を主成分として含有する樹脂マトリックスフィルム層を形成し、前記樹脂マトリックスフィルム層上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維の撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックスフィルム層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスフィルム層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成する、

ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

【請求項2】 熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスフィルムの1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している前記樹脂マトリックスフィルムとに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスフィルムの少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成し、

前記導電性繊維-樹脂一体化層の少なくとも一面上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着する、ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

【請求項3】 熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスフィルムの1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記樹脂マトリックスフィルム上に担持されている前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体を積層し、

上記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層の少なくとも一部分を、前記樹脂マトリックスフィルムの少なくとも表層部分内に埋没せしめて、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記繊維布帛を含むシート状基体と、前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とする高電磁波シールド性複合シートの製造方法。

【請求項4】 少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、

前記導電性短繊維撒布堆積層上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックス層用フィルムを積層し、

前記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層用フィルムの少なくとも表層部分に埋没させて、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記繊維布帛を含むシート状基体と、前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、

ことを特徴とする、高電磁波シールド性複合シートの製

造方法。

【請求項5】 前記繊維布帛を含むシート状基体において、前記繊維布帛の少なくとも1面を、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被膜層によって被覆する、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項6】 前記導電性繊維-樹脂一体化層中の導電性短繊維の合計容積含有量を、 $10 \sim 250 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】 前記導電性繊維-樹脂一体化層の厚さを $0.01 \sim 0.5 \text{ mm}$ とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項8】 前記導電性繊維-樹脂一体化層中の前記導電性短繊維含有部分における前記導電性短繊維の合計容積含有率を、前記導電性短繊維含有部分の容積に対し、 $10 \sim 50 \text{ 容積}\%$ とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項9】 前記導電性短繊維が、 $1.0 \sim 50 \mu\text{m}$ の太さと $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ の長さを有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項10】 前記導電性短繊維が、導電性金属繊維、カーボン繊維、グラファイト繊維、および導電性複合繊維から選ばれる、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項11】 前記導電性繊維-樹脂一体化層において、前記導電性短繊維を、前記樹脂マトリックス層の一面側表層部分のみに高密度で分布させ、前記樹脂マトリックス層の残余の部分には、前記導電性短繊維を実質的に分布させない、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項12】 前記導電性繊維-樹脂一体化層において、前記導電性短繊維を、前記樹脂マトリックス層の実質的に全容積にわたって高密度で分布させる、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】 前記導電性繊維-樹脂一体化層の上に可撓性重合体材料を主成分として含有する表面保護層を形成する工程を更に含む、請求項1~4のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項14】 前記表面保護層が前記複合シートの少なくとも一つの最外表面に形成される請求項13に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明方法は、すぐれた電磁波シールド性を有し、かつ高耐屈曲性を有する複合シートの製造方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明方法は風などによるはためきなどのように繰り返して屈曲作用を受ける用途に用いてもすぐれた耐久性を示し、電磁波シールド性にすぐれ、かつ屈曲自在

な、高耐屈曲性複合シートを効率よく製造する方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、既知の導電性シート材料としては、重合体材料からなるマトリックス中に、金属質フィラー、例えば金属粉末、および金属フレークなど、非金属無機フィラー、例えばカーボンブラックおよびグラファイトなどの粉末、又はフレーク、或は金属化ガラス繊維、例えば化学蒸着法、電気めっき法、又は無電解めっき法などにより金属化されたガラス繊維などを分散含有させ、これをシート状にしたものがある。一般に、導電性シート又はフィルムは、その重合体材料からなるマトリックスが伸長しやすいものであるため、全体として、繰り返して伸長荷重が負荷されたり、或は瞬間的荷重がかけられると容易に伸長する傾向がある。このように、導電性シート又はフィルムが伸長、又は変形すると、その中に分散している導電性フィラーの分布に変化を生じ、その結果、その抵抗値、および電磁波シールド性に変化を生じて、その性能を低下させ、やがて、実用性を失うに至ることがある。

【0003】上記の欠点を解消するために、例えば、本発明者により、導電性シート、又はフィルムを繊維材料からなる基布の片面、又は両面上に形成、又は貼着することが試みられた。このような導電性複合シートは、従来の導電性シート、又はフィルムの上記欠点をほぼ解消し、実用上有用なものであった。しかしながら、極めて高い電磁波シールド性を要求される用途には、導電性シート、又はフィルム中の導電性材料の濃度を極めて高くし、しかも導電効率の高い形状、例えば比較的長さの長い導電性繊維の形状で使用する必要がある。このように長さの長い導電性材料を多量に含む塗布液は塊状化し、その塗布展延性が著しく低くなって実用が不可能になり、またその塗布性を高めるために溶剂量を増加すると、塗布液中で導電性材料が沈澱したり或は局在化し、また塗布液層を乾燥固化する際に多数の気孔を形成するなどの欠点を生じ、実用することができない。一般には、従来方法によって導電性繊維含有層を形成した場合、その中の導電性繊維の容積含有率を7.5%より高くすることは、極めて困難であった。またこのように導電性繊維の容積含有率が低い場合、所望の電磁波シールド性を得るためにはかなり厚さの大きい導電性繊維含有層を形成する必要がある。例えば40dBのシールド性を得るためには、導電性繊維容積含有率が10%以上の導電性繊維含有層の厚さは、0.1mm以上であれば十分であるが、上記容積含有率が7.5%、または5%のときの導電性繊維含有層は0.50mm以上、または1.0mm以上の厚さを必要とし、導電性短繊維の使用必要量も著しく多くなる。更に、導電性材料を重合体材料と混合して、これをミキサー、ニーダー或はカレンダーなどにかけると、その剪断力によって、導電性材料、特に繊維が

切断されて細粉化し、導電性材料相互の接結点が減少し、めっき材料の場合はめっきが剥離して導電性が低下するなどの問題点を生ずる。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明方法は、従来の電磁波シールド性複合シートの前記欠点を解消し、所望量の導電性繊維材料を、それを破断することなく所望部位において樹脂マトリックス層中に一体化することができ、電磁波シールド性にすぐれ、かつすぐれた耐屈曲性を有する高電磁波シールド性複合シートを効率よく製造することのできる方法を提供しようとするものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明方法の高電磁波シールド性複合シートを製造する方法(1)は、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、熱可塑性重合体材料を主成分として含有する樹脂マトリックスフィルム層を形成し、前記樹脂マトリックスフィルム層上に、導電性短繊維を撒布堆積し、前記導電性短繊維の撒布堆積層と、それを担持している樹脂マトリックスフィルム層とに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスフィルム層の少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成する、ことを特徴とするものである。本発明方法に係る他の上記高電磁波シールド性複合シートの製造方法(2)は、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスフィルムの1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、前記導電性短繊維撒布堆積層と、それを担持している前記樹脂マトリックスフィルムとに加圧処理を施し、前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックスフィルムの少なくとも表層部分内に埋没させて導電性繊維-樹脂一体化層を形成し、前記導電性繊維-樹脂一体化層の少なくとも一面に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体とを積層結着する、ことを特徴とするものである。本発明方法に係る更に他の高電磁波シールド性複合シートの製造方法(3)は、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む樹脂マトリックスフィルムの1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、前記樹脂マトリックスフィルム上に担持されている前記導電性短繊維撒布堆積層の上に、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体を積層し、上記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層の少なくとも一部分を、前記樹脂マトリックスフィルムの少なくとも表層部分内に埋没せしめて、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、前記繊維布帛を含むシート状基体と、前記導電性繊維-樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とするものである。本発明方法に係る更に他の高電磁波シールド性複合シートの製造方法(4)は、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に、導電性短繊維を撒布堆積し、前記導電性短繊維撒布堆積層上に、熱可塑性を有する重合体材料を主

成分として含む樹脂マトリックス層用フィルムを積層し、前記積層体に加圧処理を施し、それによって前記導電性短繊維撒布堆積層を、前記樹脂マトリックス層用フィルムの少くとも表層部分に埋没させて、導電性繊維—樹脂一体化層を形成するとともに、前記繊維布帛を含むシート状基体と、前記導電性繊維—樹脂一体化層とを結着する、ことを特徴とするものである。上記方法

(1), (2), (3) 及び (4) の各々に用いられる前記繊維布帛を含むシート状基体は、前記繊維布帛の少なくとも1面が、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被膜層によって被覆されているものであってもよい。また、本発明方法の高電磁波シールド性複合シートの製造方法(1)～(4)の各々は、前記導電性繊維—樹脂一体化層の上に、可撓性重合体材料を主成分として含有する表面保護層を形成する工程を更に含んでいてもよい。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明方法に使用されるシート状基体は、少なくとも1枚の繊維布帛を含んで構成されるものであって、繊維布帛のみからなるものであってもよく、或いは、この繊維布帛の少なくとも一面上に、熱可塑性を有する重合体材料を主成分として含む基体被覆層が形成されているものであってもよく、或いは2枚以上の繊維布帛の間に可撓性樹脂材料を主成分として含む中間層が配置されているものであってもよい。繊維布帛を構成する繊維としては、天然繊維、例えば、木綿および麻など、無機繊維、例えば、ガラス繊維、炭素繊維および金属繊維など、再生繊維、例えば、ビスコースレーヨン、およびキュブラなど、半合成繊維、例えば、セルロースジーおよびトリアセテート繊維など、並びに合成繊維、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、アクリル重合体、ポリ塩化ビニル、ビニロン、およびポリオレフィンの繊維などから選ぶことができ、特に高強度繊維(15～50 g/d)および/又は、高耐熱性繊維なども使用することができる。本発明方法に好ましい繊維は、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、水不溶化ポリビニルアルコール繊維、芳香族ポリアミド繊維、および芳香族ポリエステル繊維などである。繊維布帛中の繊維は短繊維紡績系、長繊維系、スプリットヤーン、テープヤーンなどのいずれの形状のものであってもよく、また繊維布帛は、織物、編物、不織布、紙状物、および、これらの2種以上の複合シートのいずれであっていてもよい。一般には、本発明方法に用いられる繊維はポリエステル繊維が好ましく、この繊維は長繊維(フィラメント)の形状のものが好ましい。本発明方法に用いられる繊維布帛は、得られる複合シートの伸長を抑制し、かつその機械的強度を高いレベルに維持するために有用である。また、有用な織物としては、綾織、平織、からみ織、もじり織、特殊編織物そ

の他の組織からなる織物を挙げることができる。繊維布帛の重量や、厚さなどに格別の限定はないが、一般に300～1000 g/m<sup>2</sup>の重量および/又は、0.05～1.0 mmの厚さを有するものが好ましい。本発明方法により得られる複合シートにおいて、繊維布帛を含むシート状基体は、導電性被覆層の伸長や変形を抑制して、複合シートの電磁波シールド性を安定させること、およびはためきや繰り返し屈曲に対する耐久性を向上させることができ、更に、導電性繊維—樹脂一体化層の形成の際に、得られる複合シートの寸法安定性を維持するのにも有効である。

【0007】本発明方法において、樹脂マトリックスフィルム(層)を形成するために用いられる熱可塑性重合体材料は、可撓性を有するものであって、可撓性天然および合成ゴム、および合成樹脂の少なくとも1種からなるものである。可撓性合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリブテン、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ABS樹脂、アクリロニトリル—スチレン樹脂、エステル—酢酸ビニル樹脂、アイオノマー樹脂、弗素化ポリエチレン、アセタール樹脂、塩化ポリエーテル樹脂、ポリプロピレンオキシド、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホンなどの熱可塑性樹脂を例示することができる。また、合成ゴムとしてはスチレン—ブタジエン共重合体などのジエン系ゴム、ブチルゴムなどのオレフィン系ゴム、弗化アクリレートゴムなどの含弗素ゴム、エーテル・チオエーテルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、クロルスルホン化ポリエチレンなどのゴム類をあげることができる。

【0008】本発明方法において、樹脂マトリックス層は、上記重合体材料を主成分として含む樹脂フィルムをシート状基体上に貼着することによって形成される。本発明方法により製造される複合シートにおいて、シート状基体上に形成された樹脂マトリックス層の少なくとも一面側表層部分中に、所定量の導電性短繊維の撒布堆積層状体が埋没され、それによって、導電性繊維—樹脂一体化層が形成される。このような導電性繊維—樹脂一体化層の形成において、導電性短繊維は樹脂マトリックス層の少なくとも一面の表層部分のみに撒布堆積層状体をなして高密度に分布し、樹脂マトリックス層の残余の部分には導電性短繊維が実質的に分布していない態様にしてもよく、或は導電性短繊維が樹脂マトリックス層の実質的に全容積にわたって、高密度で分布している態様にしてもよい。

【0009】本発明方法に用いられる導電性短繊維は、導電性金属繊維(例えば、銅繊維、アルミニウム繊維、黄銅繊維、アルミニウム合金繊維、およびステンレスチール繊維など)、カーボン繊維、グラファイト繊維お

および導電性複合繊維などから任意に選択することができる。前記導電性複合繊維とは、有機又は無機繊維、好ましくは有機短繊維からなる芯体と、この芯体の表面上に形成され、かつ導電性材料、特に導電性金属からなる被覆層によって構成されるものである。このような導電性複合繊維は、芯体を構成する有機繊維が良好な可撓性と機械的強度を有しているため、使用中に繰り返し屈曲を受けても折損粉末化することがなく、また、導電性被覆層の剥離や亀裂を発生することが少なく、このため、すぐれた耐久性を有するものである。

【0010】上記導電性複合繊維の芯体として用いられる有機短繊維は、既知の天然有機繊維、有機再生繊維、有機半合成繊維、および有機合成繊維から選ぶことができる。これらの1種又は2種以上を混合して用いることができる。このような有機天然繊維としては、例えば木綿、麻、絹、羊毛などを用いることができ、有機再生繊維としてはビスコースレーヨン、キュブラなどを、また半合成繊維としてはセルロースジーおよびトリアセート繊維などを用いることができる。更に有機合成繊維としては、ナイロン6、およびナイロン66のようなポリアミド系繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維のようなポリエステル系繊維、ビニロンの如きポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリアクリル系繊維、ポリオレフィン系繊維、フルオロカーボン系繊維、ポリウレタン系繊維などの有機質繊維があげられる。本発明方法に好適なものとしてはポリエステル繊維、ポリアミド繊維、および水不溶性ポリビニルアルコール繊維などがある。また有機短繊維の太さには格別の制限はないが、一般に0.1~10デニールの範囲内にあることが好ましい。

【0011】上記のような有機短繊維芯体の表面上に、導電性金属被覆層が形成される。この導電性金属被覆層の形成方法に、格別の制限はなく、金属蒸着法、電気めっき法および無電解めっき法などのいずれを利用してよい。しかし、短繊維に対する適合性、工程の容易さ、加工条件、コスト、必要装置などを勘案すれば無電解めっき法を用いることが好ましい。

【0012】無電解めっき工程は、下記のようにして実施することができる。有機短繊維に対して、所要のめっき前処理、例えば、アルカリ洗浄液による脱脂洗浄、および塩酸、硫酸、又はリン酸を含む酸洗浄液による洗浄を施し、次に、塩化第一スズ水溶液による感受性付与処理、および塩化パラジウム水溶液による触媒化処理を施す。このとき、有機短繊維の種類に応じ、例えばポリア

ミド繊維、羊毛、又は絹などの場合、上記触媒化処理の後に、還元剤処理を施したり、又はシランカップリング剤を含む塩化パラジウム処理液による触媒化処理を施してもよい。前処理された有機短繊維に対し、無電解めっき処理を施す。有機短繊維芯体表面上に形成される金属被膜は、銅、ニッケル、又はニッケル合金からなるものが一般的であるが、その他にも、コバルト、銀、金などを用いることもあり、また、異なる金属による2層以上の被膜を積層してもよい。

10 【0013】次にニッケル被覆層の形成工程の一例を示す。所定の長さを有する有機短繊維100gを、例えば5重量%苛性ソーダ水溶液中において、所定温度、例えば50℃で、所定時間、例えば10分間、ゆるやかに攪拌しながら処理する。処理後短繊維を処理液から濾別し、水洗し、例えば1重量%塩酸水溶液中で、所定温度（例えば常温）で、所定時間（例えば2分間）攪拌しながら処理し、この処理液に、塩化第一スズの塩酸溶液を所定濃度、例えば1ml/lになるように添加して所定時間（例えば2分間）処理する。処理された有機短繊維を処理液から濾別し、水洗し、次に所定濃度、例えば1g/lの塩酸水溶液中でよく攪拌しながら所定温度（例えば常温）で、所定時間（例えば5分間）増感処理し、濾別する。この濾別した有機短繊維を、所定濃度、例えば、0.1g/lの塩化パラジウム塩酸溶液10mlと、10ml/lの塩酸990mlとを含む水溶液で攪拌しながら、所定温度（例えば常温）で、所定時間（例えば5分間）活性化（触媒化）処理する。処理された有機短繊維を濾別し、これを所定組成（例えば、下記組成）の無電解ニッケルめっき液：

30 硫酸ニッケル 25g/l  
次亜リン酸ソーダ 25g/l  
クエン酸ソーダ 30g/l  
酢酸ソーダ 15g/l  
pH（酸、又はアルカリで調整） 4.5~5.5  
中において、攪拌しながら、所定温度（一般に80~95℃）で処理する。すると、導電性ニッケル被覆層を有する導電性短繊維が得られる。このようにして得られた導電性短繊維は、その周辺のみならず、両端断面も導電性金属被膜により被覆されていて、これをマトリックス中に分散すると、良好な導電性を示す。

40 【0014】金属被覆層を有する導電性短繊維の性能の一例を表1に示す。

【表1】

短 織 維 基 体			導電性短繊維	
短繊維の 種 類	直 径 ( $\mu\text{m}$ )	長 さ (mm)	金属化 率 (%)	密 度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
ナイロン	1 デニール	0.3	46.0	—
ポリウレタン	24	0.5	26.4	1.50
ポリアクリル	34.8	1.5	20.4	1.42
ビニロン	14.8	0.5	35.5	1.26
アセテート	23.4	1.0	25.3	1.68
レーヨン	52	0.5	11.4	1.59
綿	18	0.5	27.4	1.99
麻	37.4	0.5	17.8	1.51
絹	11.4	0.5	40.2	2.08

【0015】〔註〕金属化率：無電解めっき短繊維を硫酸水溶液に投入し、これに溶解したニッケルの量をICPにより定量分析し、下式により求めた値として定義する。

金属化率 (%) = [溶出ニッケル量の測定値 (mg)] / \*20

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{100}{\frac{\text{金属化率 (\%)}{A} + \frac{100 - \text{金属化率 (\%)}}{B}}$$

式中A=被覆金属の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、B=繊維の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

【0017】本発明方法に用いられる導電性短繊維の太さ、および長さに格別の制限はないが、一般に、その太さは1.0~50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、その長さは、0.5~5mmであることが好ましく、0.8~3mmであることがより好ましい。また、そのアスペクト比は、10~5000であることが好ましく、15~3000であることがより好ましい。導電性短繊維の長さが、0.5mm未満であると粉末と同様の挙動を示し、導電性発現の効率が低下し、その長さが5mmより長くなると、均一に撒布堆積させることが困難になる。

【0018】本発明方法において、樹脂マトリックス層と合体されるべき導電性短繊維の量は、シート材料の目的に応じて任意に設定することができるが、得られる導電性繊維-樹脂一体化層の抵抗値が10<sup>-2</sup> $\Omega\text{cm}$ 以下になるように定めることが好ましい。一般に、本発明方法において、樹脂マトリックス層の厚さは0.01~0.5mmであることが好ましく、また樹脂マトリックス層に合体されるべき導電性短繊維の撒布堆積量(合計容積)は10~250 $\text{cm}^3/\text{m}^2$ であることが好ましい。導電性繊維-樹脂一体化層中の導電性短繊維含有部分における導電性短繊維の合計容積含有率は、導電性繊維-樹脂一体化層の当該部分の容積に対して、10~50容積%であることが好ましく、15~25容積%であることがより好ましい。この容積含有率が10%未満であると、得

\* [採取試料の重量 (mg)]  $\times$  100

【0016】密度の算出=金属化短繊維の密度は下式により算出した。

【数1】

られる複合シートの電磁波に対するシールド性が、不十分になることがあり、またそれが50%をこえると、導電性繊維-樹脂一体化層の耐摩耗性が不良となり、かつシート状基体および/又は表面保護層に対する剥離強度が不十分となるという不都合が生ずる。

【0019】本発明方法において、必要に応じて導電性短繊維に、既知の導電材料、例えば金属繊維、金属被覆ガラス繊維、金属フレーク、金属粉末、カーボン繊維、カーボンブラック、塩化アンチモン粉末、ヨウ化銅粉末など、並びに着色剤、可塑剤、安定剤、充填剤などのようなマトリックス改質材料を、樹脂マトリックス層に適宜の量だけ含有させてもよい。

【0020】本発明方法は、導電性繊維-樹脂一体化層上に、可撓性の良好な重合体材料を主成分として含有する表面保護層を形成する工程を更に含んでもよい。この表面保護層は、導電性短繊維の表面露出を防止して、導電効果の低下を抑制し、かつ複合シート表面を機械的、化学的ダメージから保護することができる。また、表面保護層に所望の色彩、模様、凹凸模様、汚れ防止性、防水性、防油性、耐候性、透明性、或は不透明性などを付与することができる。表面保護層に用いられる重合体に格別の限定はないが一般にポリ塩化ビニル(PVC)、ポリウレタン、ポリエステル、弗素含有重合体、シリコーン重合体、アクリル重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、および、クロロスルホン化ポリエチレン、並びに、合成および天然ゴ



ムなどのゴム状重合体などから選ぶことができる。また、表面保護層の厚さおよび重量には、格別の限定はないが一般に、それぞれ0.05~0.5mm、および50~500g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0021】本発明方法により得られる複合シートの一実施態様の断面説明図を図1に示す。図1において、シート状基体1の上に、導電性繊維-樹脂一体化層2が形成されており、この一体化層2の表層部分2aにおいて、導電性短繊維が撒布堆積層状体をなして高密度に樹脂マトリックス層中に分布しており、その他の部分2bには、実質的に導電性短繊維が埋没分布していない。導電性短繊維が高密度で分布している前記表層部分2aは良好な導電性を示し、従って、複合シートは全体としてすぐれた電磁波シールド性を示す。上記導電性繊維-樹脂一体化層2は、実質的に、導電性短繊維が高密度に分布している部分2aのみからなるものであってもよい。導電性繊維-樹脂一体化層2は、その導電性繊維高密度部分2aがシート状基体1に直接接合するように結着されていてもよい。また、導電性繊維-樹脂一体化層2上に表面保護層3が結着されていてもよい。図2において、導電性繊維-樹脂一体化層2は、樹脂マトリックス層と、その全容積にわたって高密度で分布している導電性短繊維から構成されており、この導電性繊維-樹脂一体化層上に表面保護層が結着されていてもよい。この表面保護層は、図1および図2に示されているように、複合シートの少なくとも一つの最外表面に形成されることが好ましい。

【0022】本発明方法(1)において、前述のシート状基体の1面上に樹脂マトリックスフィルム層が形成される。

【0023】この樹脂マトリックスフィルム層上に導電性短繊維を撒布堆積させる。このようにして形成され、導電性短繊維撒布堆積層を担持している樹脂マトリックスフィルム層に対し、加圧処理を施して、導電性短繊維層を、樹脂マトリックスフィルム層の少なくとも表層部分中に圧入埋没させて、両者を一体化し、導電性繊維-樹脂一体化層を形成する。この場合、樹脂マトリックスフィルム層が熱可塑性を示す温度条件下において加圧処理を施すことが好ましい。

【0024】上記導電性繊維-樹脂一体化層の厚さは、0.01~0.5mmであることが好ましく、0.1~0.2mmであることがより好ましい。この導電性繊維-樹脂一体化層において、導電性短繊維は、撒布堆積層状体をなして、樹脂マトリックス層中の少なくとも表層部分に最も高い密度で分布している。換言すれば、導電性短繊維は、樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分に高密度で偏在しており、このため高い導電性を示すことができる。或は、樹脂マトリックス層が薄い場合、埋没した導電性短繊維は、撒布堆積層状体をなしたまゝ樹脂マトリックス層の全容積にわたって分布している。

【0025】本発明方法において、導電性短繊維の撒布堆積方法に格別の制限はなく、例えば、自重落下法、空気吹きつけ法、載置法、および磁力吸引法などを用いることができる。撒布堆積された導電性短繊維の量が過剰の場合は、加圧処理前に、その一部分を除去回収してもよい。本発明方法において、導電性短繊維層を担持している樹脂マトリックス層が形成されたならば、これに対して、加圧処理を施す。この加圧処理によって、導電性短繊維は、可塑性を示す樹脂マトリックス層の少なくとも表層部分中に圧入され、埋没し、或は密着する。この加圧操作により、導電性短繊維の折損や表面のめっきが剥離することは殆んどなく、その長さや導電性を維持したまゝ樹脂マトリックス層と合体するため、その導電効率が極めて良好である。また、加圧操作は任意の温度、例えば室温で行われてもよいが、一般に樹脂マトリックス層が熱可塑性を示す温度条件下において、実施することが好ましい。このようにして形成した導電性繊維-樹脂一体化層上に、任意の手段により可撓性表面保護層を形成することができる。この表面保護層は、可撓性樹脂フィルム又はシートを前記一体化層に貼着したものであってもよいし、可撓性樹脂液を前記一体化層上に塗布しこれを固化したものであってもよい。

【0026】本発明方法(2)において、導電性繊維-樹脂一体化層を、樹脂マトリックス形成用フィルムの1面上に導電性短繊維を撒布堆積し、これに加圧処理を施すことによって形成される。このようにして形成された導電性繊維-樹脂一体化層の少なくともいづれかの1面上にシート状基体を積層し、接着剤により、又は融着により両者を結着する。

【0027】本発明方法(3)においては、前記加圧処理の前に、樹脂マトリックス用フィルム上に担持されている導電性短繊維の撒布堆積層の上にシート状基体を積層し、この積層体に加圧処理を施して導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともに、それとシート状基体とを結着させる。

【0028】本発明方法(4)において、少なくとも1枚の繊維布帛を含むシート状基体の1面上に導電性短繊維を撒布堆積し、この導電性短繊維撒布堆積層上に樹脂マトリックス層用フィルムを積層し、この積層体に加圧処理を施して、導電性繊維-樹脂一体化層を形成するとともにそれをシート状基体に結着する。

【0029】上記本発明方法(1)~(4)の各々においては、熱可塑性樹脂をマトリックスとし、その中に導電性短繊維を含有する導電性層を形成するために、導電性短繊維の撒布堆積層状体と、樹脂マトリックス層とを重ね合わせ、この積層体を加圧して、導電性短繊維撒布堆積層状体を、その形状のまゝ樹脂マトリックス層中に圧入埋没してこれらを一体化する点に特徴がある。このようにすることにより、従来方法、すなわち、導電性短繊維をマトリックス樹脂溶液に混入攪拌する方法や、マ



トリックス樹脂と導電性短繊維とをカレンダーなどにより混練する方法などに較べて、導電性短繊維を均一に、かつ高含有率で、導電性を損うことなく、しかも繊維長を所望の長さに保持したまま、利用できるという特徴がある。すなわち導電性繊維の折損や金属被覆層の剥離を生ずることがない。また導電性繊維-樹脂一体化層を、高電磁波シールド性複合シート材料の所望の部位に、比較的薄い層として1つ又はそれ以上の任意の数だけ容易に形成することができるので、極めて多様な構造の製品が得られる。また、複合シートの最外表面に任意の着色層を設けることなどにより、多様な外観を有する複合シートを得ることができる。

【0030】従来方法においては、繊維長を比較的に長く保ち、かつ多量の導電性短繊維を含有させるために、例えば抄紙法によって形成された導電性繊維含有紙を挟み込み、又は貼着する方法もあるが、この場合、導電性短繊維に対し、その繊維長よりも長い他の繊維やパルプを混抄する必要があるが、また、バインダーの混入が必要である。これら他の繊維、又はバインダーの混合は、当該導電性層の導電性を低下させるという不都合を生じる。本発明方法においては、本来必要とされる物性、特に導電性を阻害する他の材料を併用する必要がない。また、従来の抄紙法においては、工程を維持するための紙力の増強のために、前記のような他の材料を混用することにより、得られる導電性層の物性や、この導電性層と他の層との間の剥離強度が著しく低下するという問題がある。これらの問題点は、抄紙法以外にも、例えば予め形成された不織布を用いた場合にも発生する。しかしながら、本発明方法においては、このような問題点を生ずることはない。

#### 【0031】

【実施例】本発明方法を、下記実施例により更に説明する。

#### 実施例1

##### (A) シート状基体の調製

ポリエチレンテレフタレートマルチフィラメントヤーンからなる下記組織：

750d/250f×750d/250f

26本/25.4mm×27本/25.4mm

を有し、かつ、180g/m<sup>2</sup>の重量を有する平織布帛を製造し、これを常法により洗浄・乾燥した。次に、この布帛の裏面上に下記組成：

P. V. C.	100重量部
D. O. P.	67 "
安定剤	3 "
顔料	8 "
トリクロロエチレン	5 "

を有する樹脂液（25℃において10ポイズの粘度を有していた）を塗布し、100℃で3分間加熱乾燥し、1

80℃で3分間ゲル化して、乾燥重量70g/m<sup>2</sup>の裏面被覆層を形成した。得られたシート状基体の重量は250g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0032】(B) 導電性短繊維の調製

0.8mmの長さ、15μmの直径を有し、かつアスペクト比：53を有するポリエチレンテレフタレート短繊維100gを、5g/lのγ-アミノプロピルトリエトキシシランで処理し、乾燥し、次にこれを、0.1g/lの塩化パラジウム塩酸溶液10mlと、10ml/lの塩酸990mlとを含む水溶液に投入し、よく攪拌分散しながら、常温で30分間これに触媒化処理を施した。次にこれを濾別して、110℃の乾燥機中で乾燥した。この触媒化ポリエステル短繊維を、下記組成のニッケルめっき浴：

成 分	量 (g/l)
硫酸ニッケル	25
次亜リン酸ソーダ	30
リンゴ酸	30
コハク酸	16
pH	4.5~5.0

中に投入して、60~95℃の液温においてニッケルめっき処理した。得られた導電性ポリエステル短繊維の金属化率は36%であった。

#### 【0033】(C) 複合シートの製造

厚さ0.5mmのPVCフィルムを、下記組成のペーストからカレンダーを用いて調製した。

##### (重量部)

PVC	100
D. O. P.	40
Ba-Zn系安定剤	0.7

このフィルムの片面上に、前記繊維長0.8mmの導電性短繊維を、35g/m<sup>2</sup>すなわち13.9cm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>の撒布量で撒布堆積して導電性短繊維撒布堆積層を形成した。次いで直圧型プレス機を用いて導電性短繊維層を担持しているPVCフィルム層に対し、これを175℃で加熱しながら、5kg/cm<sup>2</sup>の加圧処理を2分間施し、この加圧面に、シート状基体を重ね、これに更に175℃で20kg/cm<sup>2</sup>の加圧処理を1分間施し、導電性短繊維をPVCフィルム中に埋没一体化させると共にシート状基体を結着して複合シートを得た。得られた複合シートの導電性繊維-樹脂一体化層の厚さは0.08mmであり、導電性短繊維含有率は21.88容積%であり導電性繊維-樹脂一体化層の体積抵抗値は1.1×10<sup>-3</sup>Ω-cmであって、良好な性能を有するものであった。体積抵抗値は、SRIS 2301(1963)、3.1項電圧電流法により測定された。一般に、電磁波シールド性シートの体積抵抗値は、10<sup>-2</sup>Ω-cm以下であることが好ましく、10<sup>-3</sup>Ω-cm以下であることがより好ましい。

【0034】また導電性繊維撒布層に直接前記シート状

基体を重合し、引続いて $175^{\circ}\text{C}-5\text{kg}/\text{cm}^2$  - 2分間の加熱処理と、 $175^{\circ}\text{C}-20\text{kg}/\text{cm}^2$  - 1分間の加熱処理とを施した結果もほぼ同様であった。

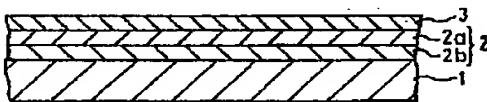
#### 【0035】実施例2

実施例1と同様の操作を行った。但し、実施例1記載の繊維布帛の1面上に導電性短繊維を、実施例1と同様に撒布堆積しその上に実施例1のPVCフィルムをそのフィルム面を $175^{\circ}\text{C}$ で熔融させつつカレンダーで加圧して貼り合わせ、導電性短繊維-樹脂一体化層を形成すると共にこれを繊維布帛に結着して複合シートを得た。得られた複合シートの性状は実施例1とほぼ同様のものであり良好であった。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明方法により、比較的長い繊維長を有する、比較的多量の導電性短繊維を、その導電性を損なうことなく、或は、折損または粉状化することなく、樹脂マトリックス層中に合体して導電性繊維-樹脂一体化層を形成することが可能になり、従って、所望の高電磁波シールド性を有する有用な複合シートを効率よく製造することが可能となった。また、表面保護層を設ける

【図1】



ことにより導電性繊維-樹脂一体化層を保護して機械的損傷や導電性短繊維の脱落を防止し、かつ、その耐候性を著しく向上させるとともに、所望の色彩、模様、凹凸模様などを有する外観の美麗な高電磁波シールド性複合シートが得られ、その複合シートの製造が可能になった。本発明方法により得られる複合シートは、比較的高密度に分布した導電性短繊維含有層（導電性繊維-樹脂一体化層）を含むもので、極めてすぐれた電磁波シールド性を示すことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

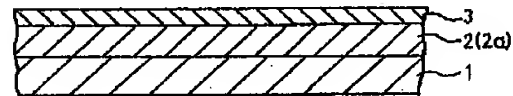
【図1】図1は本発明方法により得られる高電磁波シールド性複合シートの一実施態様の断面説明図。

【図2】図2は、本発明方法により得られる高電磁波シールド性複合シートの他の実施態様の断面説明図。

#### 【符号の説明】

- 1…シート状基体
- 2…導電性繊維-樹脂一体化層
- 2 a…導電性短繊維が高密度で分布している表層部分
- 2 b…実質的に導電性短繊維が分布していない部分
- 3…表面保護層

【図2】



- 1…シート状基体
- 2…導電性繊維-樹脂一体化層
- 2 a…導電性短繊維が高密度で分布している表層部分
- 2 b…実質的に導電性短繊維が分布していない部分
- 3…表面保護層